

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(11) DE 3902067 A1

(21) Aktenzeichen: P 39 02 067.3
(22) Anmeldetag: 25. 1. 89
(23) Offenlegungstag: 26. 7. 90

(51) Int. Cl. 5:
C 08 F 246/00

C 08 F 220/58
C 08 F 220/60
C 08 F 220/36
C 08 F 226/00
C 08 F 2/22
C 08 F 265/00
D 06 M 15/285
D 06 M 15/283
// C08F 226/06,
226/02,265/04,
265/10,2/24,4/30,
C08L 33/24,
C08J 3/03

DE 3902067 A1

(71) Anmelder:

Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

Langerbeins, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6070 Langen,
DE; Fink, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 6101 Bickenbach,
DE; Klesse, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 6500 Mainz,
DE; Tessmer, Dieter, 6090 Rüsselsheim, DE

(54) Filmbildende, selbstvernetzende wässrige Kunststoffdispersion

Eine filmbildende, selbstvernetzende wässrige Kunststoffdispersion mit verminderter Formaldehydfreisetzung enthält ein Emulsionspolymerisat aus

- A) einem überwiegenden Anteil an äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerierbaren Monomeren, welche ein Polymerisat bzw. Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur nicht über 120°C ergeben,
- B) N-Methylol-acrylamid oder -methacrylamid,
- C) gegebenenfalls weiteren äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerierbaren Monomeren,
- D) einem äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomer mit einer Ureidogruppe.

DE 3902067 A1

BEST AVAILABLE COPY

BUNDESDRUCKEREI 06.90 008 030/314

12/70

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine filmbildende, selbstvernetzende wäßrige Kunststoffdispersion, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Ausrüsten von Faserprodukten. Insbesondere betrifft die Erfindung die Verminderung der Freisetzung von Formaldehyd aus solchen Dispersionen. Eine Kunststoffdispersion wird als filmbildend angesehen, wenn sie in dünner Schicht auf einer festen Unterlage bei Temperaturen zwischen 0 und 120°C, gegebenenfalls nach Zusatz eines Filmbildungshilfsmittels, zu einem geschlossenen Film aufflocknet.

Stand der Technik

Die Ausrüstung und Verfestigung von Fasergebilden, wie Geweben, Vliesen und Watten aus Textilfasern oder -garnen, durch Imprägnieren mit selbstvernetzenden wäßrigen Kunststoffdispersionen ist allgemein bekannt. Als vernetzungsfähige Gruppen enthalten diese Dispersionen in der Regel einpolymerisierte Einheiten von N-Methylolamiden der Acryl- und/oder Methacrylsäure. Durch die Vernetzung bei Temperaturen von 100 bis 160°C erlangt die Imprägnierung eine hohe Beständigkeit gegen Lösemittel der Chemischreinigung und gegen Weichmacher.

Aus der deutschen Patentschrift 32 02 093 sind Textilimprägnierungen mittels formaldehyd- und acrylnitrilfreien Kunststoffdispersionen auf Acrylatbasis bekannt, bei denen durch einen Gehalt an polymerisierten Einheiten von ungesättigten Carbonsäuren und von Hydroxyalkylestern solcher Säuren im Vergleich zu herkömmlichen nicht vernetzbaren Imprägnierungen eine verbesserte Beständigkeit gegen die Einwirkung von Lösemitteln, die in der Chemischreinigung verwendet werden, und von organischen Weichmachern erreicht wird. Auf die Mitverwendung von N-Methylol-acrylamid oder -methacrylamid wurde dabei gänzlich verzichtet, so daß die Gefahr der Freisetzung von Formaldehyd durch hydrolytische Spaltung der genannten Monomeren oder der daraus hervorgegangenen polymerisierten Einheiten grundsätzlich ausgeschlossen war. Allerdings wird dabei ein geringerer Grad an Beständigkeit gegenüber Löse- und Weichmachungsmitteln als beim Einsatz selbstvernetzender Kunststoffdispersionen erreicht.

Nach EP-B 80 635 wird die Abgabe von Formaldehyd aus selbstvernetzenden wäßrigen Kunststoffdispersionen, die N-Methylol-acrylamid oder -methacrylamid sowie Hydroxyalkylester ungesättigter Carbonsäuren als polymerisierte Einheiten enthalten, deutlich vermindert, wenn die Dispersionen 1 bis 5 Gew.-% Harnstoff enthalten. Eine gewisse Verminderung der Beständigkeit von Textilausrüstungen, die mit derartigen Dispersionen hergestellt worden sind, gegen die Einwirkung von Lösemitteln der Chemischreinigung oder von Weichmachern mußte allerdings auch in diesem Fall in Kauf genommen werden.

Eine ähnliche, wenn auch etwas geringere Verminderung der Beständigkeitseigenschaften ist bei Textilimprägnierungen mit selbstvernetzenden Kunststoffdispersionen nach EP-B 1 43 175, die Äthylenharnstoff als Formaldehydfänger enthalten, festzustellen. Weitere niedermolekulare Formaldehydfänger beschreiben R. S. Perry et al. in "Textile Chemists an Colorists", Vol. 12 (1980), S. 311–316 sowie H. Bille und H. Petersen in "Melliand Textilberichte", Bd. 57 (1976), S. 162–165.

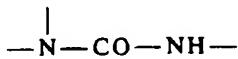
Aufgabe und Lösung

Ziel der Erfindung war, filmbildende, selbstvernetzende wäßrige Kunststoffdispersionen zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine niedrige Formaldehydfreisetzung auszeichnen, sich aber in der Beständigkeit der damit hergestellten Filme gegenüber Lösemitteln und Weichmachern von entsprechenden Dispersionen ohne formaldehydbindende Bestandteile nicht nachteilig unterscheiden. Die Aufgabe wird bei einer derartigen Kunststoffdispersion, enthaltend ein Emulsionspolymerisat aus

- A) einem überwiegenden Anteil eines äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches solcher Monomeren, welches ein Polymerisat bzw. Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur nicht über 120°C ergibt,
- B) N-Methylol-acrylamid oder -methacrylamid oder einem verkappten Derivat davon, und gegebenenfalls
- C) weiteren äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren,

erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Emulsionspolymeisat weiterhin Einheiten von

D) einem äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomer mit der Atomgruppierung



enthält. Diese Struktur wird nachfolgend als Ureidogruppe bezeichnet. Vorzugsweise liegt sie als Bestandteil eines 5- oder 6gliedrigen Heterocyclus vor. Geeignet sind also radikalisch polymerisierbare Abkömmlinge von Harnstoffderivaten, die als niedermolekulare Formaldehydfänger bereits bekannt sind.

Überraschenderweise wird durch den erfindungsgemäßen Aufbau des Emulsionspolymerisats der Gehalt an freiem und an abspaltbarem Formaldehyd in der Kunststoffdispersion gegenüber herkömmlichen selbstvernetzenden Kunststoffdispersionen erheblich vermindert, ohne daß die Beständigkeit der damit herstellbaren Filme bzw. Textilimprägnierungen gegen organische Lösungsmittel oder Weichmacher vermindert wird. Wie die in

den Beispielen enthaltenen Vergleichsversuche zeigen, wird sogar eine Verbesserung in diesen Eigenschaften erreicht. Dagegen bewirkt der bekannte Einsatz von Harnstoff offenbar eine Vorvernetzung in der Kunststoffdispersion vor der Filmbildung mit der Folge, daß die Methylolamidgruppen nach der Filmbildung für eine ausreichende Vernetzung nicht mehr zur Verfügung stehen.

Die Beständigkeit der Filme aus solchen Emulsionspolymerisaten gegen Lösemittel und Weichmacher steht erfahrungsgemäß mit der Dichte der Vernetzungsbrücken in Zusammenhang. Die verminderte Vernetzungsdichte von Filmen aus bekannten selbstvernetzenden Kunststoffdispersionen, die niedermolekulare Formaldehydfänger enthalten, erklärt ihre verminderte Beständigkeit ebenso wie die unverändert hohe Beständigkeit der Filme aus erfahrungsgemäßen Kunststoffdispersionen im Vergleich zu solchen aus den bekannten, freien oder abspaltbaren Formaldehyd enthaltenden Kunststoffdispersionen.

Einpolymerisierte Einheiten mit seitenständigen Äthylenharnstoffgruppierungen sind als Bestandteile von Emulsionspolymerisaten aus DE-A 12 84 006, DE-A 26 26 845 und DE-A 34 43 964 bekannt, jedoch wurden sie bisher nicht gezielt in Kombination mit N-Methylolamiden der Acryl- und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

Die synergistische Wirkung dieser beiden Monomerarten ist daher noch nie beobachtet und zur Verminde-
15
lung der Formaldehydfreisetzung aus selbstvernetzenden Dispersionen angewendet worden.

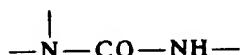
Ausführung der Erfindung

Als Monomerkomponente A sind am Aufbau des Emulsionspolymerisats entweder ein oder mehrere Monomere beteiligt, deren Homopolymerisate Glasübergangstemperaturen nicht über 120°C haben, oder ein Ge-
20
misch von mehreren Monomeren, dessen Copolymerisat eine Glasübergangstemperatur nicht über 120°C hat. Zur ersten Gruppe gehören vorzugsweise Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 20 C-Ato-
25
men im Alkylrest. Bevorzugte Monomere dieser Gruppe sind Äthyl-, n-Butyl- und 2-Äthyl-hexyl-acrylat. Als Comonomere in der Komponente A kommen beispielsweise Alkylester der Methacrylsäure mit 1 bis 4 Kohlen-
stoffatomen im Alkylrest, vor allem Methyl- und n-Butylmethacrylat, sowie Styrol und Acrylnitril in Betracht. In der Regel machen Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder/und Styrol mehr als 90 Gew.-% der Komponente A aus. Diese Komponente bildet wiederum meistens 80 bis 99 Gew.-% des Emulsionspolymerisats.

Die selbstvernetzenden Eigenschaften des Emulsionspolymerisats beruhen auf seinem Gehalt an den Einhei-
30
ten B von N-Methylolacrylamid oder -methacrylamid oder verkappten Derivaten davon, die beim Erhitzen einer aus der Dispersion erzeugten Textilimprägnierung in gleicher Weise vernetzend wirken. Solche Derivate sind z. B. die N-(Alkoxy-methyl)-amide der Acryl- und/oder Methacrylsäure. Vorzugsweise machen die Einheiten B 1 bis 10 Gew.-% des Emulsionspolymerisats aus.

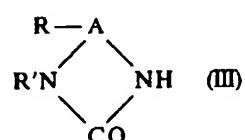
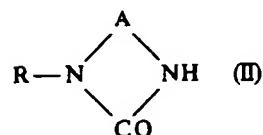
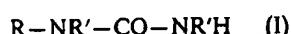
Am Aufbau des Emulsionspolymerisats können als zusätzliche Komponente C Einheiten von weiteren äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren beteiligt sein. Dazu gehören vorzugsweise ungesättigte Carbonsäuren, wie Acryl- und/oder Methacrylsäure, Malein-, Fumar- und Itakonsäure, die Anteile von 0,1 bis 10 Gew.-% des Emulsionspolymerisats ausmachen können. Weitere verwendbare Comonomere sind z. B. Acryl- und/oder Methacrylamid, Hydroxalkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, mehrfunktionelle vernetzende Monomere, wie Diester der Acryl- und/oder Methacrylsäure von Diolen, in Anteilen von beispiels-
35
weise 1 bis 10 Gew.-%.

Als Komponente D sind in dem Emulsionspolymerisat in der Regel 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Einheiten eines äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren mit der Atomgruppierung



enthalten. Es handelt sich dabei um Abkömmlinge des Harnstoffs. Für ihre Wirksamkeit im Sinne der Erfindung ist wenigstens ein an ein Stickstoffatom der Harnstoffgruppierung gebundenes Wasserstoffatom wesentlich.

Bevorzugte Monomere D lassen sich durch die Formel I bis III wiedergeben:



Darin bedeuten R einen zur radikalischen Polymerisation befähigten, äthylenisch ungesättigten Rest, R' ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und A eine 2- oder 3gliedrige, gegebenen-

falls eine Carbonylgruppe aufweisende Alkylengruppe. Bevorzugt sind Monomer der Formel II oder III, die sich von Äthylenharnstoff oder Propylenharnstoff ableiten.

Der zur radikalischen Polymerisation befähigte, äthylenisch ungesättigte Rest R z. B. eine Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Acryloyl-, Methacryloyl-, 2-Vinyloxyäthyl-, 2-Acrylamido-äthyl-, 2-Methacrylamidoäthyl- oder 5 2-(β -Carboxy-acrylamido)-äthyl-Gruppe sein. Vorzugsweise hat R die Struktur



worin R" Wasserstoff oder eine Methylgruppe und Alk eine Alkylenkette mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen 10 bedeuten. Bevorzugte Monomere D sind

N-(2-Methacryloyl-oxyäthyl)-äthylenharnstoff,
N-(2-methacryloxyacetamidoäthyl)-N,N'-äthylenharnstoff,
Allylalkyläthylenharnstoff,
15 N-Methacrylamidomethyl-harnstoff,
N-Methacryloyl-harnstoff,
N-(3-[1,3-Diazacyclohexan-2-on]-propyl)-methacrylamid.

Das Emulsionspolymerisat kann nach üblichen Verfahren der Emulsionspolymerisation in wäßriger Phase in 20 Gegenwart von wasserlöslichen, anionischen, kationischen oder nichtionischen Emulgiermitteln oder von Schutzkolloiden und von wasserlöslichen radikalbildenden Initiatoren, wie Alkaliperoxidisulfaten, bei Temperaturen von 20 bis 100°C hergestellt werden. Das Gemisch der Monomeren A bis D kann vor Beginn der Polymerisation in der wäßrigen Phase emulgiert oder im Laufe der Polymerisation allmählich nach Maßgabe des Umsatzes als solches oder in Form einer wäßrigen Emulsion zu der vorgelegten Wasserphase zugesetzt werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Emulsionspolymerisat wenigstens zwei 25 verschiedene Polymerisatphasen, von denen die eine den überwiegenden Anteil der Komponente B und die andere den überwiegenden Anteil der Komponente D enthält. Vorzugsweise sind 90 bis 100 Gew.-% der Komponenten B und D jeweils in einer der Phasen enthalten. Die Komponenten A und C können in beiden 30 Phasen in ähnlichen oder gleichen Gewichtsanteilen enthalten sein. Als "Phase" wird dabei ein Anteil des Emulsionspolymerisats bezeichnet, der in einem zeitlich begrenzten Abschnitt der Emulsionspolymerisation erzeugt wird und dessen Zusammensetzung sich von der der vorausgehenden bzw. nachfolgenden Phase unterscheidet. Man spricht auch von Mehrstufen-Emulsionspolymerisation oder Pfropfpolymerisation. Die Phasen können in jedem Latexteilchen einen kugelförmigen Kern und eine oder mehrere, den Kern umgebende 35 Schalen bilden, jedoch ist ein solcher Aufbau für die erfundungsgemäßen Emulsionspolymerisate weder erwiesen noch grundsätzlich erforderlich. Es wird jedoch angenommen, daß die Phasen auf jeden Fall räumlich von einander geschiedene, aber einander berührende Domänen bilden. Wenn das Emulsionspolymerisat aus mehr als zwei Phasen aufgebaut ist, sollte die Komponente B hauptsächlich oder vollständig in der zuerst und die Komponente D hauptsächlich oder vollständig in der zuletzt erzeugten Phase enthalten sein.

Es wurde gefunden, daß die synergistische Wirkung der Komponenten B und D durch deren Trennen in zwei 40 Phasen verstärkt wird. Vermutlich wird dadurch die Wahrscheinlichkeit, daß es zu Vernetzungsreaktionen zwischen den reaktiven Gruppen der Einheiten B und D desselben Latexteilchens kommt, vermindert und die Wahrscheinlichkeit für solche Vernetzungsreaktionen zwischen verschiedenen Latexteilchen erhöht. Weiterhin nimmt die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion der Einheiten D mit freiem Formaldehyd im Verhältnis zur 45 Wahrscheinlichkeit für deren Umsetzung mit polymergebundenen Einheiten B zu. Diese Effekte fördern die Bindung von freiem Formaldehyd an das Polymerisat und seine Nutzung zur Vernetzung sowie die Ausbildung von Vernetzungsbrücken zwischen verschiedenen Latexteilchen, die zur Verfestigung des Films und seiner Beständigkeit gegen Löse- und Quellungsmittel beitragen.

Vorzugsweise enthält das Emulsionspolymerisat in der zuerst erzeugten Phase (Kern) 2–12 Gew.-% an 50 Einheiten B und gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% an Einheiten von Acryl- und/oder Methacrylamid und in der zuletzt erzeugten Phase (Schale) 0,5 bis 10 Gew.-% an Einheiten D, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Emulsionspolymerisats. Das Mengenverhältnis der ersten zur letzten Phase kann zwischen 1 : 1 und 10 : 1 liegen. Bevorzugt ist ein Verhältnis von 2 : 1 bis 6 : 1.

Die neuen Kunststoffdispersionen lassen sich mit Feststoffgehalten von beispielsweise 30 bis 65 Gew.-% 55 herstellen, können aber vor der Anwendung zur Faserimprägnierung auf Feststoffgehalten von z. B. 10 bis 30 Gew.-% verdünnt werden. Im unverdünnten Zustand kann ihre Viskosität beispielsweise zwischen 50 und 50 000 mPa · s liegen. Sie enthalten in der Regel 0,1 bis 5 Gew.-% an Emulgiermitteln und/oder Schutzkolloiden, vorzugsweise Gemischen aus anionischen und nichtionischen Emulgatoren. Selbstverständlich können bei der Herstellung der neuen Kunststoffdispersionen allgemeine Erkenntnisse auf dem Gebiet der Emulsionspolymerisation in sachgerechter Weise angewendet werden. Dies betrifft z. B. die Mitverwendung spezieller Comonomerer, die Einstellung des Molekulargewichts, der Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung einschließlich 60 polymodaler Verteilungszustände oder die Anwendung bekannter Maßnahmen zur Verbesserung der Rührstabilität, der Pigmentierbarkeit oder der Froststabilität.

Anwendung der Kunststoffdispersion

65 Die erfundungsgemäßen Kunststoffdispersionen sind zur Filmbildung bei Temperaturen zwischen 0 und 120°C befähigt. Um die Filmbildung zu erleichtern, können der Kunststoffdispersion übliche Filmbindungshilfsmittel, wie flüchtige Lösemittel oder schwer flüchtige Weichmacher für das Emulsionspolymerisat, zugesetzt werden.

Die Kunststoffdispersionen können ebenso wie herkömmliche filmbildende, selbstvernetzende wässrige Kunststoffdispersionen zum Ausrüsten von Faserprodukten eingesetzt werden. Unter Faserprodukten sind Gewebe, Gewirke und Faservliese aus natürlichen oder synthetischen Fasern, insbesondere aus Baumwolle, Zellwolle, Viskose, Celluloseacetat, Polyester, Polyamid, Polyacrylnitril, Polypropylen oder aus Gemischen solcher Fasern zu verstehen. Die Kunststoffdispersion wird beispielsweise durch Tauchen, Sprühen, Pfletschen, Rakeln oder Drucken in einer Menge von beispielsweise 5 bis 100 Gew.-%, berechnet als Trockenprodukt und bezogen auf das Fasergewicht, auf das Faserprodukt aufgebracht. Sie kann dazu mit sauren Katalysatoren, wie p-Toluolsulfinsäure, Citronensäure, Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat, mit Farbstoffen oder Pigmenten versetzt, mit Wasser oder Verdickungsmitteln auf die anwendungstechnisch erforderliche Viskosität eingestellt und gegebenenfalls geschäumt werden. Nach dem Trocknen wird die erhaltene Imprägnierung bei Temperaturen von 100 bis 160°C innerhalb von 180 bis 30 sec vernetzt. Man erhält auf diese Weise veredelte Faserprodukte mit einer hervorragenden Beständigkeit gegen die in der Chemischreinigung gebräuchlichen Lösemittel und gegen Weichmacher, die bei dauernder Berührung des Faserproduktes mit Weich-PVC oder anderen stark weichmacherhaltigen Materialien in die Imprägnierung einwandern können.

Der verminderde Gehalt an freiem oder abspaltbarem Formaldehyd macht sich in allen Verarbeitungsstadien von der Herstellung der Dispersion, ihrer Lagerung, Beförderung und Konfektionierung bis zur Imprägnierung, Trocknung und Kondensation vorteilhaft bemerkbar. Die Abgabe von Formaldehyd an die umgebende Atmosphäre wird bei allen Verfahrensschritten deutlich gesenkt.

Beispiele

20

Beispiel 1

In einem 2-l-Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Rückflußkühler, Rührwerk und Zulaufgefäß werden 0,18 g Triisobutylphenolpolyglykolethersulfat-Na-Salz (Ethoxilierungsgrad 7) und 0,36 g Ammoniumperoxodisulfat in 360 g entsalztem Wasser bei 20°C gelöst.

25

In diese Lösung werden nacheinader 2 Emulsionen bei 80°C unter Röhren zudosiert. Die Zugabe von Emulsion I bestehend aus

603,0 g Ethylacrylat
27,0 g Methacrylat
45,0 g N-Methylmethacrylamid
10,13 g Triisobutylphenolpolyglykolethersulfat-Na
1,62 g Ammoniumperoxodisulfat und
420,0 g Wasser

30

35

erfolgt innerhalb von 3 Stunden. In direktem Anschluß wird innerhalb der nächsten Stunde die Emulsion II bestehend aus

198,0 g Ethylacrylat
27,0 g N-(2-Methacryloyloxyethyl)-ethylenharnstoff
3,38 g Triisobutylphenolpolyglykolethersulfat-Na
0,54 g Ammoniumperoxodisulfat und
135,0 g Wasser

40

45

zudosiert.

Nach Zulaufende wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt; hierbei erfolgt bei 70°C die Zugabe von 0,38 g 1,4 Diisopropylbenzolmonohydroperoxid und 0,3 g Natriumformaldehydsulfoxylat. Dann wird die Dispersion filtriert. Der Trockengehalt der Dispersion beträgt ca. 50%. Zur Dispersionscharakterisierung siehe Tab. 1.

50

Die Dispersion hat pH 2,3 und eine Viskosität von 1625 mPa · s (Brookfield). Die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen beträgt 170 nm.

Beispiel 2

55

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird eine Kunststoffdispersion mit folgender Zusammensetzung erzeugt:

Kern:

89,3 Gew.-% Ethylacrylat
6,7 Gew.-% N-Methylmethacrylamid
4,0 Gew.-% Methacrylamid

60

Schale:

92,4 Gew.-% Ethylacrylat
7,6 Gew.-% N-(2-Methacryloyloxyethyl)-ethylenharnstoff

65

Die Dispersion hat pH 2,3 und eine Viskosität von 1750 mPa · s (Brookfield). Die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen beträgt 150 nm.

Vergleichsbeispiel 1

Ein Emulsionspolymerisat mit nahezu gleicher Bruttozusammensetzung wie das von Beispiel 1, jedoch ohne das Ethylenharnstoff-Monomer, wird in einem einstufigen Verfahren aus einer Emulsion von

- 5 828,0 g Ethylacrylat
- 45,0 g Methacrylamid
- 27,0 g N-Methyolmethacrylamid
- 13,5 g Triisobutylphenolpolyglykolethersulfat-Na
- 10 2,16 g Ammoniumperoxodisulfat und
- 555,0 g Wasser

während eines 4stündigen Emulsionszulaufs erzeugt. Im übrigen entspricht die Arbeitsweise der ersten Stufe bzw. der Aufarbeitung von Beispiel 1.

- 15 Die Dispersion hat pH 2,4 und eine Viskosität von 1500 mPa · s (Brookfield). Die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen beträgt 140 nm.

Beispiel 3

- 20 In einem 2-l-Reaktionsgefäß ausgerüstet mit Rückflußkühler, Rührwerk und Zulaufgefäß werden 0,09 g Triisobutylphenolpolyglykolethersulfat-Na-Salz (Ethoxylierungsgrad 7) und 0,15 g Ammoniumperoxodisulfat in 411 g entsalztem Wasser bei 20°C gelöst.

In diese Lösung werden nacheinander 2 Emulsionen bei 80°C unter Rühren zudosiert. Die Zugabe von Emulsion I bestehend aus

- 25 372,6 g Butylacrylat
- 263,9 g Methylmethacrylat
- 23,64 g N-Methyolmethacrylamid
- 6,07 g Methacrylamid
- 30 8,77 g Glykoldimethacrylat
- 3,38 g Triisobutylphenolpolyglykolethersulfat-Na
- 1,13 g Ammoniumperoxodisulfat und
- 346,0 g Wasser

- 35 erfolgt innerhalb 3 Stunden. Im Anschluß wird innerhalb von 1 Stunde Emulsion II bestehend aus

- 108,45 g Butylacrylat
- 89,55 g Methylmethacrylat
- 27,0 g N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff
- 40 1,13 g Triisobutylphenolpolyglykolethersulfat-Na
- 0,38 g Ammoniumperoxodisulfat und
- 150,0 g Wasser

zudosiert.

- 45 Die Dispersion hat pH 1,8 und eine Viskosität von 55 mPa · s (Brookfield). Die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen beträgt 285 nm.

Beispiel 4

- 50 Nach dem in Beispiel 3 beschriebenen Verfahren wird eine Kunststoffdispersion mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Kern:

- 55,2 Gew.-% Butylacrylat
- 55 39,1 Gew.-% Methylmethacrylat
- 3,5 Gew.-% N-Methyolacrylamid
- 0,9 Gew.-% Methacrylamid
- 1,3 Gew.-% Glykoldimethacrylat

Schale:

- 56,2 Gew.-% Butylacrylat
- 39,8 Gew.-% Methylmethacrylat
- 4,0 Gew.-% N-(2-Methacryloyloxyäthyl)-äthylenharnstoff

- 65 Die Dispersion hat pH 1,9 und eine Viskosität von 180 mPa · s (Brookfield). Die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen beträgt 276 nm.

Vergleichsbeispiel 2

Ein Emulsionspolymerisat mit nahezu gleicher Bruttozusammensetzung wie das von Beispiel 3, jedoch ohne
das Äthylenharnstoff-Monomer, wird in einem einstufigen Verfahren aus einer Emulsion von

5

508,5 g Butylacrylat	
353,25 g Methylmethacrylat	
23,4 g N-Methylolemacrylamid	
5,85 g Methacrylamid	10
9,0 g Glykoldimethacrylat	
4,5 g Triisobutylphenoipolyglykolethersulfat-Na	
1,5 g Ammoniumperoxodisulfat und	
496,0 g Wasser	

10

während eines 4stündigen Emulsionszulaufs erzeugt. Im übrigen entspricht die Arbeitsweise der ersten Stufe bzw. der Aufarbeitung von Beispiel 3. Die Dispersion hat pH 1,9 und eine Viskosität von 42 mPa · s (Brookfield). Die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen beträgt 315 nm.

15

Die in den vorstehenden Beispielen und Vergleichsversuchen erzielten Ergebnisse sind in den Tabellen I und II zusammengefaßt. Tabelle I enthält die Eigenschaften der Kunststoffdispersionen, insbesondere die Werte für freien und beim Erhitzen aus der Dispersion abspaltbaren Formaldehyd.

20

Tabelle II enthält die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung der Kunststoffdispersionen. Zu diesem Zweck wurden Polyester-Testgewebe mit den Dispersionen imprägniert, abgequetscht und bei 80°C oder 120°C getrocknet. Der Bindergehalt betrug jeweils 40 bis 50% des Fasergewichts.

25

Analysenmethoden

Freier Formaldehyd in der Dispersion wird bestimmt, indem man sie mit der 6- bis 8fachen Menge Wasser verdünnt, eine Hydroxylammoniumchlorid-Lösung vom pH 2,9 zusetzt und nach 20 min die freigesetzte Salzsäure titriert. 1 Mol freigesetzte Salzsäure entspricht 1 Mol Formaldehyd (Angabe in % bez. Gewicht der Dispersion).

30

Als abspaltbarer Formaldehyd wird die Gesamtmenge von freiem und von in Form von N-Methylolamiden gebundenem Formaldehyd, soweit er beim Erhitzen freigesetzt wird, bezeichnet. Eine Probe der Dispersion wird mit Quarzsand vermischt und 15 min auf 140°C erhitzt. Der gasförmig freigesetzte Formaldehyd wird bestimmt (Angabe in % bez. Gewicht der Dispersion).

35

Die Binderverluste bei der Behandlung der imprägnierten Testgewebe mit Aceton (BAV) oder durch Kochwäsche (BKV) werden jeweils für Trocknungstemperaturen des Testgewebes von 80 und 120°C angegeben. Zur Bestimmung des BAV werden die Gewebeproben 20 min bis 20°C in einem Laborwaschgerät mit Aceton behandelt, mit Trichloräthylen gespült, bei 80°C getrocknet und der Gewichtsverlust in %, bez. auf den Bindergehalt, bestimmt.

40

Zur Bestimmung des Kochwaschverlustes (BKV) werden die imprägnierten Gewebeproben 10 min in einem Laborwaschgerät in Seifenlauge bei 90°C gewaschen, gespült, getrocknet und der Gewichtsverlust in %, bez. auf den Bindergehalt, bestimmt.

45

Die Wasseraufnahme und die Quellung durch Methylisobutylketon (MIBK) werden an einem 0,5 mm dicken Film, der durch Eintrocknen einer Probe der zu untersuchenden Dispersion bei 40 bis 80°C (je nach der Mindestfilmbildungstemperatur der Dispersion) und Kondensieren während 5 min bei 140°C hergestellt worden ist, ermittelt. Der Film wird bei 20°C während 30 min bzw. 4 Stunden in Wasser bzw. MIBK quellen gelassen, abgetupft und die prozentuale Gewichtszunahme bestimmt.

50

55

60

65

Tabelle 1
Eigenschaften der Kunststoffdispersion

Beispiel Nr.	Polymerzusammensetzung	Viskosität nach Brookfield (mPa · s)						Teilchen- durch- messer (nm)	Formalddehyd frei (ppm)	abspalbar
		pH	Viskosität nach Brookfield (mPa · s)	Teilchen- durch- messer (nm)	Formalddehyd frei (ppm)	abspalbar				
1	Br: K: S:	A 89, 88	D 5 6,7 -	E 3 4 -	F 3 -	2,3	1625	170	150	580
	Br: K: S:	A 90, 89, 92,	D 5 6,7 -	E 3 4 -	F 1,9 -	2,3	1750	150	450	1040
	Br: K: S:	A 90, 89, 92,	D 5 6,7 -	E 3 4 -	F 1,9 -	2,4	1500	140	880	1330
2	Br: K: S:	A 90, 89, 92,	D 5 6,7 -	E 3 4 -	F 1,9 -	2,3	1750	150	450	1040
	Vgl. 1	Br: 92	A D 5	D E 3	F 0,65 0,9 -	G 1 1,3 -	285	320	320	440
	Br: 75% K: 25% S:	B 53,5 55,2 48,2	C 39,25 39,1 39,8	D 2,6 3,8 -	F 3 -	G 1 1,3 -	285	320	320	440
3	Br: 75% K: 25% S:	B 55,5 55,2 56,2	C 39,25 39,1 39,8	D 2,6 3,5 -	E 0,65 0,9 -	F 1 1,3 -	275	350	350	570
	Br: 75% K: 25% S:	B 56,3	C 39,25	D 2,6	E 0,65	G 1 1,3 -	180	275	275	570
	Vgl. 2	Br: 56,3	C 39,25	D 2,6	E 0,65	G 1 1,3 -	42	315	315	890

A: Ethylacrylat
B: Butylacrylat
C: Methylmethacrylat
D: N-Methylmethacrylamid
E: Methacrylamid
F: N-(2-Methacryloyloxyethyl)-ethylmethacrystof
G: Glycoldimethacrylat

Br: Bruttozusammensetzung in Gew.-%
K: Zusammensetzung der Kernphase in Gew.-%
S: Zusammensetzung des Schalenmaterials in Gew.-%

Tabelle II

Eigenschaften der ausgerüsteten Textilien

Beisp. Nr.	BAV %	BKV %	Wasseraufnahme 0,5 h (%)	Wasseraufnahme 4 h (%)	MIBK-Aufnahme 0,5 h (%)	MIBK-Aufnahme 4 h (%)	5
1	2,6/1	2,8/1	2,7	5,2	57	75	10
2	2,7/1	1,6/<1	2,8	5,5	67	78	
Vgl. 1	3,7/1	2,7/<1	1,4	3,4	78	92	

Bewertung der Ergebnisse

15

Die erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen nach den Beispielen 1 bis 4 zeigen durchweg niedrigere Gehalte an freiem und abspaltbarem Formaldehyd als die Vergleichsdispersionen 1 und 2 ohne Ureidogruppen. Dennoch sind die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung nicht schlechter, z. T. sogar deutlich besser als bei den Vergleichsdispersionen. BAV und BKV zeigen den Vernetzungsgrad der Imprägnierung an. Die Binderverluste sind umso geringer je besser die Vernetzung ist. Ebenso ist die Quellung der Filme in MIBK umso geringer je besser das Polymerisat vernetzt ist.

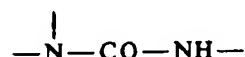
Patentansprüche

25

1. Filmbildende, selbstvernetzende wäßrige Kunststoffdispersion, enthaltend ein Emulsionspolymerisat aus
 - A) einem überwiegenden Anteil eines äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches solcher Monomeren, welches ein Polymerisat bzw. Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur nicht über 120°C ergibt,
 - B) N-Methylol-acrylamid oder -methacrylamid oder einem verkappten Derivat davon, und gegebenenfalls
 - C) weiteren äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren,
dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat weiterhin Einheiten von
 - D) einem äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomer mit der Atomgruppierung

30

35



40

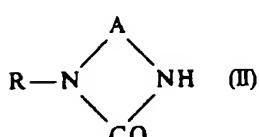
enthält.

2. Kunststoffdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat wenigstens zwei verschiedene Polymerisatphasen enthält, von denen die eine den überwiegenden Anteil der Komponente B und die andere den überwiegenden Anteil der Komponente D enthält.
3. Kunststoffdispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat in der zuerst erzeugten Phase (Kern) 2–12 Gew.-% an Einheiten B und gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% an Einheiten von Acryl- und/oder Methacrylamid und in der zuletzt erzeugten Phase (Schale) 0,5 bis 10 Gew.-% an Einheiten D enthält.
4. Kunststoffdispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als äthylenisch ungesättigtes, radikalisch polymerisierbares Monomer mit der Atomgruppierung >N—CO—NH— eine Verbindung der Formeln I, II oder III

45

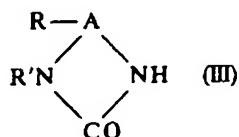
50

55



55

60



65

am Aufbau des in der Kunststoffdispersion enthaltenen Emulsionspolymerisats beteiligt ist, worin R einen zur radikalischen Polymerisation befähigten, äthylenisch ungesättigten Rest, R' ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und A eine 2- oder 3gliedrige, gegebenenfalls eine Carbonylgruppe aufweisende Alkylengruppe bedeuten.

5 5. Kunststoffdispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R in den Monomeren der Formeln I bis III die Struktur



10 hat, worin R'' Wasserstoff oder eine Methylgruppe und Alk eine Alkylenkette mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten.

6. Kunststoffdispersion nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich das Monomer der Formel II oder III von Äthylenharnstoff oder Propylenharnstoff ableitet.

15 7. Kunststoffdispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A zu mehr als 90 Gew.-% aus Alkylestern der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder/und Styrol besteht.

8. Verwendung der Kunststoffdispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zum Ausrüsten von Faserprodukten.

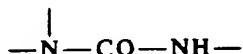
9. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffdispersion nach Anspruch 2 durch Emulsionspolymerisation von

20 A) einem überwiegenden Anteil eines äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches solcher Monomeren, welches ein Polymerisat bzw. Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur nicht über 120°C ergibt,

B) N-Methylol-acrylamid oder -methacrylamid oder einem verkappten Derivat davon, und gegebenenfalls

C) weiteren äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren, in wäßriger Phase in zwei Stufen, wobei man den überwiegenden Teil der Komponente B in der ersten Stufe einsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe als Komponente D ein äthylenisch ungesättigtes, radikalisch polymerisierbares Monomer mit der Atomgruppierung

30



35

eingesetzt wird.

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.